

RZECZPOSPOLITA
POLSKAURZĄD
PATENTOWY
RP

OPIS PATENTOWY 151 315

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 87 04 17 /P. 265243 /

Pierwszeństwo ----

Int. Cl.⁵ C07F 9/09
C11D 1/34

Zgłoszenie ogłoszono: 88 11 10

Opis patentowy opublikowano: 1991 02 28

Twórcy wynalazku: Alojzy Kłopotek, Beata Barbara Kłopotek

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA NOWYCH ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków powierzchniowo czynnych o wzorze ogólnym $[R/CH_2CH(OH)CH_2O/n]_k PO/OH_3-k$, w którym $k = 1 - 2$, $n = 1 - 100$, M stanowi atom wodoru, atom atomu alkalicznego, grupę amonową, kation mono-, di- lub trietanoloaminy, natomiast R oznacza R_1-O- , gdzie R_1 stanowi alkil $C_1 - C_{36}$, hydroksyalkil $C_8 - C_{36}$, alkiloarył o 8 do 42 atomach węgla, lub $R_2 - O - /C_nH_{2n}O/z-$, gdzie $z = 1 - 50$, $n = 2 - 4$, a R_2 stanowi alkil $C_1 - C_{24}$ lub hydroksyalkil $C_1 - C_{24}$ lub alkiloarył o 7 - 42 atomach węgla, lub $R_2 - O - /C_2H_4O/r - /C_3H_6O/p-$, gdzie $r = 1 - 30$, $p = 1 - 40$, a R_2 ma wyżej podane znaczenie, lub $R_3 - NH -$, gdzie R_3 stanowi alkil $C_4 - C_{36}$ lub hydroksyalkil $C_4 - C_{36}$, lub $R_3 - N =$, gdzie R_3 ma wyżej podane znaczenie, lub $R_3 - NH - /C_nH_{2n}O/z-$, gdzie R_3 , z , n , mają wyżej podane znaczenie, lub $R_3 - N /C_nH_{2n}O/x-$, gdzie $x = 1 - 25$, a R_3 , n mają wyżej podane znaczenie, lub $R-COO-$ lub $R_3-CONH-$ lub $R_3-CON =$ lub $R_3-CONHCH_2CH_2O-$ lub $R_3-CONH/C_2H_4O/z-$ lub $R_3-CON /CH_2CH_2O/2$ lub $R_3-CON /C_2H_4O/x-$, gdzie R_3 , x , z mają wyżej podane znaczenie. Związki według wynalazku nie były dotychczas znane.

Z opisu patentowego nr 3 609 491 Republiki Federalnej Niemiec znane są związki o wzorze ogólnym $CH_2 = C/R_1/CO_2CH_2CH(OH)CH_2OPO/OR/O^-M^+$, gdzie $R =$ alkil lub fluoroalkil, $R_1 = H, CH_3$, $M = H$, metal alkaliczny, grupa amonowa, alkanoloamina lub sól etanoloaminy. Przykładowy sposób otrzymywania tych związków przedstawia się następująco: na 700 g monofosforanu dodecylowego działano NaOH, aby otrzymać sól jednosodową, na którą następnie działano 535 g metakrylanu glicydu w temperaturze około 70°C w ciągu 20 godzin. Otrzymano 178 g związku o wyżej podanym wzorze, w którym $M = Na$, $R =$ dodacyl, $R_1 = CH_3$. Związek ten poddano fotopolimeryzacji w wodzie, używając jako inicjatora estaru benzoinoizobutyłowego. Otrzymany polimer wykazuje słabe właściwości powierzchniowo czynne.

Związki o wzorze ogólnym $R_1R_2NCR \left[P/O/ /OH_2 \right]_2$, gdzie $R = H$, metyl, etyl, fenyl, CH_2CH_2OH lub CH_2CO_2H , $R_1 = H$, metyl, $/CH_2/n OH$, $C_3H_7O_2$ lub $C_3H_5O_3$, $R_2 = /CH_2/n OH$, znane są z holenderskiego opisu patentowego nr 7 602 477. Przykładowy sposób otrzymywania tych związków jest następujący: na związek o wzorze $H_2NCH \left[P/O/ /OH_2 \right]_2$ działano tlenkiem etylenu w obecności $NaOH$ i otrzymano związek o wyżej podanym wzorze ogólnym, w którym $R = H$, $R_1 = H$ lub CH_2CH_2OH , $R_2 = CH_2CH_2OH$. Otrzymany produkt reakcji wykazuje własności kompleksujące, lecz nie wykazuje własności piorących i myjących. Ze względu na swoją budowę i własności nie może być zaliczony do związków powierzchniowo czynnych.

Z opisu patentowego nr 49 222 Europejskiego Urzędu Patentowego znane są związki chemiczne o wzorze ogólnym $\left[/RO/2P/S/SC_2H_4OH/CH_2Z \right]_nQ$, w którym R stanowi węglowodorowy rodnik aromatyczny lub alifatyczny C_1-C_{22} , który może być także podstawiony grupą hydroksylową lub chlorowcem, względnie przerywany mostkami O lub S , Z oznacza $O_2C.O$ lub $/OCHR_1CH_2/m$, gdzie $R_1 = H$ lub CH_3 , $m = 0 - 30$, $n = 2 - 4$ w zależności od wartościowości Q , natomiast Q oznacza dwu-, trój-, lub czterowartościowy rodnik aromatyczny, aromatyczno-alifatyczny lub alifatyczny, który może być także podstawiony grupą hydroksylową, chlorowcem lub grupą metylową, względnie przerywany mostkami S , O lub NH , natomiast Q może stanowić $\equiv PO$ lub $\equiv PS$, względnie dwuwartościowy rodnik heterocykliczny zawierający N . Należący do tej grupy związki o wzorze $\left[/C_4H_9CH/C_2H_5/CH_2O/2P/S/SC_2H_4OH/CH_2OCH_2 \right]_3 \equiv CC_2H_5$, otrzymuje się przez działanie na związek o wzorze $\left[/C_4H_9CH/C_2H_5/CH_2O \right]_2 = P/S/-SH$ rozpuszczony w benzenie epoksydem o wzorze $CH_2 - CHCH_2OCH_2/3 \equiv CC_2H_5$ w temperaturze $60^\circ C$ w czasie dłuższym od 1,5 godziny. Następnie masę reakcyjną miesza się jeszcze w temperaturze $80 - 90^\circ C$ przez 2 godziny. Otrzymany w ten sposób związek może być stosowany jako dodatek do olejów emeryowych.

Sposób wytwarzania według wynalazku nowych związków powierzchniowo czynnych o wzorze ogólnym $\left[R/CH_2CHONCH_2O/n \right]_k PO/OM/3-k$, w którym $k = 1 - 2$, $n = 1-100$, M stanowi atom wodoru, atom metalu alkalicznego, grupę amonową, kation mono-, di- lub trietanoloaminy, natomiast R oznacza $R_1 - O -$, gdzie R_1 stanowi alkil $C_1 - C_{36}$, hydroksyalkil $C_8 - C_{36}$, alkiloaryl o $8 - 42$ atomach węgla, lub $R_2 - O - /C_mH_{2m}O/z -$, gdzie $z = 1 - 50$, $m = 2 - 4$, a R_2 stanowi alkil $C_1 - C_{24}$ lub hydroksyalkil $C_1 - 24$ lub alkiloaryl o $7 - 42$ atomach węgla, lub $R_2 - O - /C_2H_4O/r - /C_3H_6O/p -$, gdzie $r = 1 - 30$, $p = 1 - 40$, a R_2 ma wyżej podane znaczenie, lub $R_3 - NH -$, gdzie R_3 stanowi alkil $C_4 - C_{36}$ lub hydroksyalkil $C_4 - C_{36}$, lub $R_3 - N -$, gdzie R_3 ma wyżej podane znaczenie, lub $R_3 - NH - /C_mH_{2m}O/z -$, gdzie R_3 , z , m mają wyżej podane znaczenie, lub $R_3 - N \left[/C_mH_{2m}O/x \right]_2$, gdzie $x = 1 - 25$, a R_3 , m mają wyżej podane znaczenie, lub $R_3 - COO -$ lub $R_3 - CONH -$ lub $R_3 - CON -$ lub $R_3 - CONHCH_2CH_2O -$ lub $R_3 - CONH/C_2H_4O/z -$ lub $R_3CON/CH_2CH_2O/2$ lub $R_3 - CON \left[/C_2H_4O/x - \right]_2$, gdzie R_3 , x , z mają wyżej podane znaczenie, polega na tym, że w środowisku bezwodnym i bez rozpuszczalnika organicznego lub w obojętnym rozpuszczalniku organicznym na związki o wzorze ogólnym RH_k , gdzie R , k mają wyżej podane znaczenie, działa się w obecności lub bez obecności katalizatora 2,3-epoksypropanolem-1, następnie P_2O_5 lub P_2O_5 rozpuszczonym w H_3PO_4 , a otrzymane estry kwasu fosforowego nie zobojętnia się lub neutralizuje się wodorotlenkiem metalu alkalicznego lub amonu, względnie mono-, di- lub trietanoloaminą. Jako katalizatory esteryfikacji, estryfikacji i poliadddycji glicydolu stosuje się kwasy lub zasady lub sole metali, natomiast jako katalizatory estryfikacji pięciotlenkiem fosforu w stanie wolnym lub rozpuszczonym w kwasie fosforowym stosuje się kwasy organiczne i nieorganiczne oraz monosalkilofosforany. Jako rozpuszczalników obojętnych używa się benzenu i jego pochodnych, węglowodorów alifatycznych o temperaturach wrzenia $363 - 423 K$, ketonów i estrów.

Otrzymane według wynalazku nowe związki powierzchniowo czynne ulegają w roztworach wodnych dysocjacji na aniony hydrofobowo-hydrofilowe, decydujące o ich aktywności powierzchniowej i dlatego związki te należą do grupy anionowych związków powierzchniowo czynnych. Ich własności fizykochemiczne i użytkowe zależą od ich budowy chemicznej, a szczególnie od wzajemnego stosunku reszty hydrofobowej do grup hydrofilowych, tj. od współczynnika HLB. Związki według wynalazku w roztworach wodnych silnie obniżają napięcie powierzchniowe na granicy

granicy fazy stałej i ciekłej oraz na granicy trzech faz dając niskie wartości kąta granicznego, a więc bardzo dobrą zwilżalność ciał stałych. Związki według wynalazku charakteryzują się dobrymi własnościami piorącymi, myjącymi, kompleksującymi w stosunku do jonów metali wywołujących tzw. twardość wody, inhibitującymi korozję, antyelektrostatycznymi, zmiękczającymi, emulgującymi, dyspergującymi, stabilizującymi w odniesieniu do nadtlenu wodoru, ochronnymi i innymi.

Nowe związki powierzchniowo czynne według wynalazku mogą być stosowane pojedynczo lub w kompozycji z innymi substancjami jako środki piorące, myjące, zwilżające, inhibitory korozji, sekwastanty, zmiękczacze wody i wyrobów włókienniczych, antyelektrostatyki, emulgatory, dyspergatory i wielofunkcyjne dodatki do innych środków, gdzie istotną rolę odgrywają ich własności fizykochemiczne i cechy użytkowe.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. Do reaktora kwasoodpornego wyposażonego w mieszadło mechaniczne, elementy grzewczo-chłodnicze, termometr, dozownik, chłodnicę zwrotną i bałkotkę doprowadzającą gaz obojętny N_2 lub CO_2 wprowadza się 3 mole dokozanolu - 1. Zawartość reaktora w obecności azotu ogrzewa się do temperatury 358 - 363 K i mieszając dozuje się do niego w czasie 2 godzin 6 moli 2,3-epoksypropanolu-1, utrzymując temperaturę egzotermicznej reakcji w granicach nieprzekraczających 373 K. Po zakończeniu dozowania 2,3-epoksypropanolu-1 /glicydolu/ zawartość reaktora miesza się jeszcze przez jedną godzinę, a następnie dozuje do niego w temperaturze 368 - 373 K 1 mol pięciotlenku fosforu, z taką szybkością, aby kolejna porcja była wprowadzona dopiero po dokładnym wymieszaniu poprzedniej oraz aby temperatura reakcji nie przekraczała 393 K, co trwa około 1 godziny.

Po wprowadzeniu całej ilości P_2O_5 , przy włączonym mieszadle i przepływie azotu, proces syntezy estru kwasu fosforowego w temperaturze 373 - 383 K prowadzi się jeszcze przez 4 godziny. Po upływie tego czasu zawartość reaktora chłodzi się do temperatury niższej od 323 K i dozuje stopniowo 3 mole NaOH w formie 45% wodnego roztworu. W wyniku przeprowadzonego procesu syntezy otrzymuje się z wydajnością ponad 98% 1 mol soli sodowej monoestru kwasu fosforowego o wzorze $C_{22}H_{45}O \cdot /CH_2CHOHCH_2O/_3 PO /ONa/_2$ i 1 mol soli sodowej diestru kwasu fosforowego o wzorze $[C_{22}H_{45}O \cdot /CH_2CHOHCH_2O/_3]_2 PO /ONa/$.

Otrzymana mieszanina związków bez rozdzielania może być stosowana jako składnik środków piorących, myjących, czyszczących, antyelektrostatycznych, zmiękczających, inhibitorów korozji i innych.

P r z y k ł a d II. Do reaktora ze stali kwasoodpornej zaopatrzonego w element grzewczo-chłodniczy, termometr, mieszadło mechaniczne i bałkotkę doprowadzającą gaz obojętny $/CO_2$ lub $N_2/$ wprowadza się 6 moli nonylofenolu. Mieszając zawartość reaktora w obecności dwutlenku węgla ogrzewa się do temperatury 343 K i dozują do niego w czasie 1,5 godziny 6 moli 2,3-epoksypropanolu-1. Temperaturę egzotermicznej reakcji utrzymuje się w granicach 353 - 363 K przez odpowiednią szybkość dozowania glicydolu i pośrednie chłodzenie zawartości reaktora wodą. W przypadku nagłego wzrostu temperatury do ponad 373 K do reaktora wprowadza się bezpośrednio niewielką ilość wody, która hamuje lub zatrzymuje proces esteryfikacji nonylofenolu na drodze zamiany 2,3-epoksypropanolu i na propano-1,2,3-triol. Po wprowadzeniu całej ilości glicydolu proces esteryfikacji prowadzi się jeszcze przez 2,5 godziny. Następnie mieszając zawartość reaktora za pomocą mieszadła mechanicznego oraz bałkotki z dwutlenkiem węgla wprowadza się 0,1 mole kwasu p-toluenosulfonowego i P_2O_5 rozpuszczony w 85% wodnym roztworze H_3PO_4 w takiej ilości, która daje 2 mole kwasu trójpolifosforowego $/P_2O_5 + H_3PO_4 + H_2O = H_6P_3O_{10}/$. Proces esteryfikacji prowadzi się w temperaturze 373 - 383 K przez 5 godzin. Regulację temperatury prowadzi się przez odpowiednie chłodzenie reaktora. Otrzymany z wydajnością ponad 95% monoester kwasu fosforowego i estru nonylofenyloglicerynowego o wzorze $C_9H_{19} - C_6H_4 - O - CH_2CHOHCH_2OPO /OH/_2$ może być stosowany jako podstawowy składnik kwaśnych środków piorących, środków do usuwania kamienia wodnego, mącznego i moczowego w instalacjach oraz urządzeniach przemysłowych, komunalnych i w gospodarstwach domowych, gdyż wykazuje jednocześnie własności myjące, kompleksujące, inhibitujące, zwilżające i penetrujące, w wyniku czego następuje rozpuszczenie różnego typu osadów w postaci tzw. kamieni.

Otrzymany produkt wykazuje bardzo dobre własności zwilżające, antyelektrostatyczne, zabezpieczające wodę i wyroby włókiennicze, antykorozyjne i ochronne na skórę. Może być stosowany jako cenny składnik ciekłych środków piorących, myjących, antyelektrostatycznych, zwilżających, środków do usuwania kamienia wodnego i mlecznego, środków do czyszczenia dywanów, dywanowych wykładzin podłogowych i obić tapicerskich.

Pr z y k ł a d IV. Do reaktora kwasoodpornego wyposażonego w mieszadło mechaniczne, element grzewczy, płaszcz chłodniczy, termometr, dozownik, chłodnicę zwrotną i bełkotkę doprowadzającą gaz obojętny /CO₂ lub N₂/ wprowadza się 6 moli heksatrikontanotaminy i 30 moli toluenu z zdyspergowaną w nim 0,1 mole KOH. Zawartość reaktora miesza się za pomocą mieszadła mechanicznego i bełkotki z dwutlenkiem węgla oraz ogrzewa do temperatury 313 K. Następnie wkrapla się stopniowo w czasie 2 godzin 90 moli 2,3-epoksypropanolu-1. Temperaturę egzotermicznej reakcji utrzymuje się w granicach 358 - 363 K przez odpowiednią szybkość dozowania glicydołu oraz intensywność chłodzenia reaktora. Po wkropleniu całej ilości glicydołu masę reakcyjną miesza się jeszcze przez 1,5 godziny i wprowadza stopniowo w czasie 2 godzin 2 mole P₂O₅ zdyspergowanego w 10 molach toluenu oraz 0,2 mole soli sodowej fosforanu monooftalecydowego. Zawartość reaktora w obecności gazu obojętnego miesza się jeszcze przez 4 godziny w temperaturze nie przekraczającej 368 K. Z kolei zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 308 - 318 K i w tej temperaturze zobojętnia za pomocą zdyspergowanego w toluenie KOH do pH = 7. Z otrzymanego produktu odpędza się pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik - toluen. Z wydajnością ponad 97% otrzymuje się produkt będący mieszaniną soli potasowych mono- oraz diestrów kwasu fosforowego i poliglicydolowych pochodnych heksatrikontanotaminy. Produkt może być stosowany bezpośrednio lub w kompozycji z innymi substancjami jako wielofunkcyjny składnik środków piorących, pomocniczych do prania, myjących, czyszczących, emulgujących, dyspergujących i antykorozyjnych.

Przykład V. Do reaktora ze stali kwasoodpornej zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, element grzewczy, płaszcz chłodniczy, termometr, dozownik, chłodnicę zwrotną i belkotkę doprowadzającą gaz obojętny N_2 lub CO_2 wprowadza się 3 mole kwasu rycynowego o wzorze $CH_2/CH_2/6CH=CH_2CH = CH/CH_2/COOH$. Mieszając zawartość reaktora ogrzewa się w atmosferze gazu obojętnego do temperatury 313 K i w czasie 2 godzin dozują się 210 moli 2,3-epoksypropolanu - 1. Temperaturę egzotermicznej reakcji utrzymuje się w granicach 343 - 363 K przez odpowiednią szybkość dozowania glicydołu i efektywność chłodzenia. Po wprowadzeniu całej ilości glicydołu proces syntezy prowadzi się jeszcze przez 0,5 godziny, a następnie wprowadza się do reaktora pięciotlenek fosforu rozpuszczony w kwasie fosforowym w ilości odpowiadającej 1 molowi kwasu trójpolifosforowego oraz 0,1 mola kwasu p-toluenosulfonowego. Proces katalitycznej estryfikacji prowadzi się w temperaturze 363 - 383 K w atmosferze gazu obojętnego przez 4 godziny. Następnie zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 308 - 318 K i zobojętnia za

pomocą 20% wodnego roztworu NaOH do $\text{pH} = 7,0 - 8,0$.

Otrzymany z wydajnością ponad 99% produkt może być bez oczyszczania stosowany jako składnik środków piorących, myjących i czyszczących.

P r z y k ł a d VI. Do reaktora kwasoodpornego wyposażonego w mieszadło mechaniczne, element grzewczy, płaszcz chłodniczy, termometr, dozownik, chłodnicę zwrotną i bełkotkę doprowadzającą gaz obojętny CO_2 lub N_2 wprowadza się 1 mol anidu kwasu stearynowego o wzorze $\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{16} \text{CONH}_2$ oraz 500 g benzyny lakowej i zdyspergowanej w niej 10 g NaOH . Zawartość reaktora miesza się w obecności gazu obojętnego i stopniowo wprowadza 1 mol 2,3-epoksypropanolu-1, utrzymując temperaturę egzotermicznej reakcji w granicach nie przekraczających 363 K. Po zakończeniu dozowania glicydotu, zawartość reaktora miesza się jeszcze przez 2 godziny, a następnie dodaje P_2O_5 rozpuszczony w kwasie fosforowym w ilości odpowiadającej 1 molowi $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Proces estryfikacji prowadzi się przez 3 godziny w temperaturze nie przekraczającej 373 K. Następnie zawartość reaktora chłodzi się do temperatury niższej od 323 K i zobojętnia otrzymany monoester kwasu ortofosforowego 4 molami monoetanoloaminy. Następnie pod zmniejszonym ciśnieniem odpędza się rozpuszczalnik organiczny. W wyniku przeprowadzonego trójstadiowego procesu syntezy otrzymuje się z wydajnością ponad 97% anionowy związek powierzchniowo czynny o średnim ciężarze cząsteczkowym odpowiadającym wzorowi $\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{16} \text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{PO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$.

Otrzymany produkt wykazuje dobre właściwości ochronne względem skóry ludzkiej, w stosunku do materiałów konstrukcyjnych mytych i czyszczonych powierzchniami oraz wysoką zdolność do obniżania oporności właściwej pranych w nim wyrobów z włókien syntetycznych i mieszanin.

P r z y k ł a d VII. Do reaktora ze stali kwasoodpornej zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, element grzewczy, płaszcz chłodniczy, termometr, dozownik, chłodnicę zwrotną i bełkotkę doprowadzającą gaz obojętny CO_2 lub N_2 wprowadza się 700 kg monoetanoloamidów kwasów oleju kokosowego - bezwodnych lub o zawartości wody mniejszej od 0,4% wag. i 10 kg kwasu fosforowego. Mieszając zawartość reaktora podgrzewa się do temperatury 313 K w obecności gazu obojętnego i wkrapla w czasie 2 godzin 300 kg 2,3-epoksypropanolu-1. Temperaturę egzotermicznej reakcji utrzymuje się w granicach 348 - 358 K przez odpowiednią szybkość dozowania glicydotu i efektywne chłodzenie reaktora. Po wkropleniu całej ilości glicydotu, zawartość reaktora w atmosferze azotu miesza się jeszcze przez 2 godziny, a następnie w tej samej temperaturze wprowadza się pięciotlenek fosforu rozpuszczony w kwasie fosforowym w ilości odpowiadającej 260 kg $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Proces estryfikacji prowadzi się przez 4 godziny, a następnie zawartość reaktora chłodzi się do temperatury niższej od 323 K i zobojętnia masę reakcyjną 40% wodnym roztworem NaOH do $\text{pH} = 8 - 9$. Łączna wydajność procesu syntezy anionowych związków powierzchniowo czynnych, wyliczona z bilansu masowego oraz oznaczenia liczby hydroksylowej, grup epoksydowych i liczby kwasowej wynosi ponad 96%. Produkt stanowi mieszaninę związków chemicznych odpowiadających w przybliżeniu ogólnemu wzorowi $\text{RCO}_2\text{H} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - / \text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O} /_2 - \text{PO} / \text{Na} /_2$, gdzie R stanowi rodnik węglowodórny kwasów oleju kokosowego.

Produkt bez oczyszczania może być stosowany pojedynczo lub w kompozycji z innymi substancjami jako środek piorący, myjący, antyelektrostatyczny, antykorozyjny, ochronny, zmiękczący wodę i tkaniny.

Z e s t r z e z e n i e p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania nowych związków powierzchniowo czynnych o wzorze ogólnym $/ \text{R} / \text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O} /_n / \text{PO}(\text{OH})_3 - \text{k}$, w którym $\text{k} = 1-2$, $n = 1-100$, M stanowi atom wodoru, atom metalu alkalicznego, grupę anionową, kation amino-, di- lub trietanoloaminy, natomiast R oznacza $\text{R}_1 - \text{O} -$, gdzie R_1 stanowi alkil $\text{C}_1 - \text{C}_{36}$, hydroksyalkil $\text{C}_8 - \text{C}_{36}$, alkiloarył o 8-42 atomach węgla, lub $\text{R}_2 - \text{O} - / \text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O} /_2 -$, gdzie $z = 1 - 50$, $m = 2 - 4$, a R_2 stanowi alkil $\text{C}_1 - \text{C}_{24}$ lub hydroksyalkil $\text{C}_1 - \text{C}_{24}$ lub alkiloarył o 8-42 atomach węgla, lub $\text{R}_2 - \text{O} - / \text{C}_2\text{H}_4\text{O} /_r - / \text{C}_3\text{H}_6\text{O} /_p -$, gdzie $r = 1 - 10$, $p = 1 - 40$, a R_2 ma wyżej podane znaczenie, lub $\text{R}_3 - \text{NH} -$, gdzie R_3 stanowi alkil $\text{C}_4 - \text{C}_{36}$ lub hydroksyalkil $\text{C}_4 - \text{C}_{36}$, lub $\text{R}_3 - \text{Na}$, gdzie R_3 ma wyżej podane

$[C_nH_{2n}O/x]_2$, gdzie $x = 1 - 25$, a R_3 - mają wyżej podane znaczenie, lub $R_3 - COO-$ lub R_3CONH- lub $R_3-CONH-$ lub $R_3 - CONHCH_2CH_2O-$ lub $R_3 - CONH/C_2H_4O/z$ - lub $R_3 - CON/CH_2CH_2O-/2$ lub $R_3-CON [C_2H_4O/x]_2$, gdzie R_3, x, z mają wyżej podane znaczenie, z n a m i e n n y t y m, że w środowisku bezwodnym i bez rozpuszczalnika organicznego lub w obojętnym rozpuszczalniku organicznym na związki o wzorze ogólnym RH_k , gdzie R, k mają wyżej podane znaczenie, działa się w obecności lub bez obecności katalizatora 2,3-epoksypropanolem-1, następnie P_2O_5 lub P_2O_5 rozpuszczonym w H_3PO_4 , a otrzymane estry kwasu fosforowego nie zobojętnia się lub neutralizuje się wodorotlenkiem metalu alkalicznego lub amonu, względnie mono-, di- lub trietanoloaminą.

2. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizatory esteryfikacji, esteryfikacji i poliadycji glicydołu stosuje się kwasy lub zasady lub sole metali.

3. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizatory esteryfikacji pięciotlenkiem fosforu w stanie wolnym lub rozpuszczonym w kwasie fosforowym stosuje się kwasy organiczne i nieorganiczne oraz monoalkilofosforany.

4. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że jako obojętne rozpuszczalniki organiczne stosuje się benzen i jego pochodne, węglowodory alifatyczne o temperaturach wrzenia 363 - 423 K, ketony i estry.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.